Beitrag zur Nitrierung des Binaphthylendioxyds.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Pfeiffer
aus Ludwigshafen a/Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 1927

1 9 2 7

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
Erlangen

Referent: Univ.-Prof. Dr. Rudolf Pummerer.
Dekan: Univ.-Prof. Dr. Julius v. Negelein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil: 2

Nitrierbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe 2
Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrierung des Phenols und der des Binaphthylendioxyds 5
Stellung der Nitrogruppen 8
Hexanitroderivat 9
Darstellung der Nitroderivate in wässeriger Suspension 10
Nitrierungen in Eisessig 12
Monoaminobinaphthylendioxyd 13
Umsetzung des Tetranitrokörpers mit Natronlauge 14

Experimenteller Teil: 17

1. Nitrierungen in wässeriger Suspension mit Salpetersäure verschiedener Konzentration 17
   a) Mononitrokörper 17
   b) Dinitrokörper 19
   c) Trinitrokörper 21
   d) Tetranitrokörper 22
2. Nitrierungen in Eisessig 24
   a) Mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur 24
   b) Mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 100°. 27
   c) Mit verschiedenen Mengen Nitriersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur 28
3. Nitrierungsversuch mit Nitriersäure ohne Lösungsmittel 30
4. Nacharbeitung einer Vorschrift zur Darstellung des Hexanitroderivats 31
5. Monoaminoprodukt 32
6. Diacetylverbindung des Monoaminokörpers 35
7. Sulfurierung des Mononitrokörpers 36
8. Umsetzuug des Tetranitrokörpers 37

Einleitung.

Bünzly und Decker fanden bei ihrer Arbeit über die Oxydation des β-Binaphthols unter anderem auch das Binaphthylendioxyd. Sie erhielten es aus einem unaufgeklärten Oxydationsprodukt durch Sublimieren in geringer Menge. Das Binaphthylendioxyd tritt immer als Endprodukt bei der Oxydation des β-Binaphthols, Oxy-binaphthylenoxyds und des Dehydrokörpers im indifferenten Lösungsmittel auf. Es zeichnet sich durch seine enorme Beständigkeit gegen Reduktionsmittel aus, so destilliert es unzersetzt über Zinkstaub und läßt sich auch stundenlang in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure ohne Veränderung kochen.[1])

Durch seine starken chromogenen Eigenschaften, die in ihm eine wertvolle Farbstoffkomponente erblikken ließen, lenkte das Binaphthylendioxyd die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich. Es handelte sich zunächst darum die Verbindung leicht zugänglich zu machen.[2]) Bald fand man, daß das weiße Kupfersalz des Binaphthols, das durch Fällen einer Lösung von Binaphtholnatrium mit einer Kupferlösung erhalten wird, beim längeren Erhitzen auf 280—290° mit etwa 50% Ausbeute Binaphthylendioxyd bildet. Pummerer und Prell erhöhten die Ausbeute auf ca. 80% der Theorie dadurch, daß sie eine Lösung von Binaphthol in Nitrobenzol oder Naphthalin vier Stunden lang mit frisch gefälltem Kupferoxyd kochten. In der letzten Zeit wurden noch einige mehr oder weniger variierende Darstellungsmethoden bekannt.

1) Pummerer und Frankfurter, Ber. 47 II. S. 1475 (1914).

2) Pummerer, Prell und Rieche, Ber. 59 S. 2159 (1926).

Im Laboratorium läßt sich das Binaphthylendioxyd in guter Ausbeute nach Pummerer und Rieche gewinnen, indem man β-Binaphthol mit gefälltem Kupferoxyd und etwas Nitrobenzol mehrere Stunden lang über 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der Schmelze das Rohprodukt mit Chlorbenzol extrahiert. Die weitere Reinigung erfolgt am zweckmäßigsten durch Destillieren aus einer mit Asbestpapier verkleideten Retorte.

Über das Binaphthylendioxyd und seine Reaktionen wußte man noch wenig. Man kannte lediglich das von Bünzly und Decker hergestellte Tetranitroderivat und das Pikrat[1]), ferner ein hochchloriertes Dioxyd, das durch Erhitzen des Oxy-binaphthylenoxyds mit Phosphorpenthachlorid erhalten wird[2]). Es mußte also zuerst die Reaktionsweise des eigenartigen Ringsystems, das große Neigung zur Bildung chinoider Oxoniumsalze zeigt, ergründet werden.

Im Folgenden wird sein Verhalten gegen Salpetersäure näher beschrieben.

---

1) Bünzly und Decker, Ber. 38 III. S. 3271 (1905).

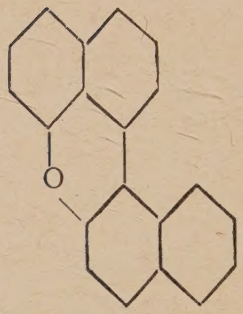
2) Pummerer und Frankfurter, Ber. 47 II. S. 1475 (1914).

Theoretischer Teil.

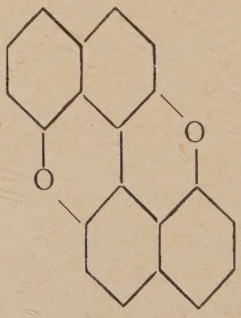
Nitrierbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Die Eigenschaft bei Einwirkung von Salpetersäure Nitroderivate zu liefern ist für die aromatischen Verbindungen ebenso typisch wie die Reaktionen des Sulfurierens und Halogenierens. Die Nitrierbarkeit einer Substanz ist vor allem von der Anwesenheit von Substituenten erster und zweiter Ordnung abhängig. Die ersteren erleichtern die weitere Substitution des Benzolkerns, die letzteren erschweren sie. Auch werden die kondensierten Ringsysteme im Gegensatz zu den einfachen in der Regel von verdünnterer Salpetersäure angegriffen. Der Vorgang des Nitrierens wird heute analog dem des Halogenierens und Sulfurierens so gedeutet, daß nach erfolgter Annäherung primär eine Addition der OH- und der NO_2-Gruppe unter Auflösung einer aromatischen Doppelbindung stattfindet. Dieses intermediär auftretende Produkt der Dihydrobenzolreihe ist weitaus reaktionsfähiger als die Ausgangsverbindung und sucht wieder in die stabilere Benzolform überzugehen, was ihm auch unter Wasserabspaltung und Bildung des Nitroderivats gelingt.

Tritt man dem Gegenstand dieser Abhandlung etwas näher und vergleicht zunächst die Nitrierbarkeit des Naphthalins mit der des β-Binaphthylenoxyds, so zeigt sich dabei nichts Auffallendes.



Das α-Nitronaphthalin wird erhalten durch mehrtägige Behandlung von Naphthalin mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte. Das Mononitrobinaphthylenoxyd durch Nitrierung in Eisessiglösung mit konzentrierter Säure in der Kälte[1]). Mit kalter 10 %iger Säure wird dieser Körper überhaupt nicht angegriffen. Es besteht hier eine Ähnlichkeit mit den Phenoläthern, Anisol und Phenetol, die zur Herstellung ihrer Nitroderivate das Behandeln mit konzentrierter Säure oder Nitriersäure benötigen, während Phenol selbst bereits mit verdünnter Salpetersäure nitriert wird[2]). Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet die Nitrierbarkeit des Binaphthylendioxyds,



so wäre doch bei dieser Verbindung nach dem vorhergehenden eine noch größere Beständigkeit zu er-

1) Beilstein II, S. 1006.
2) Houben-Weyl, Bd. IV. S. 122.

warten; allein das Gegenteil ist der Fall. Das Dioxyd stellt einen Körper von größter Empfindlichkeit gegen Salpetersäure dar. Als Anzeichen für seine leichte Nitrierbarkeit kann lediglich die Farbe erwähnt werden, die seinen ungesättigten Charakter verrät. Das Mononitrobinaphthylendioxyd läßt sich schon mit 10 % iger Salpetersäure in wässeriger Suspension erhalten. Die Nitrierung in Eisessig erfolgt noch mit weitaus verdünnterer Säure.

Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrierung des Phenols und der des Binaphthylendioxyds.

Durch seine überaus große Empfindlichkeit gegen Salpetersäure nimmt das Binaphthylendioxyd eine Sonderstellung unter den aromatischen Systemen ein. Nur ganz vereinzelt trifft man Verbindungen an, die seiner Reaktionsfähigkeit mit dieser Säure nahekommen. Von ihnen sei das Naphthalin erwähnt, das schon als leicht nitrierbar gilt, und dessen α-Mononitrokörper durch mehrtägiges Nitrieren mit 52 % iger Säure in der Kälte gewonnen wird. Ferner sei auf die Untersuchungen des Methylacetanilids von Norton und Allen hingewiesen. Sie haben 1 g Methylacetanilid in 100 ccm Salpetersäure von 1,029 spez. Gew. (etwa 5 %) aufgelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Kochen schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus, selbst mit einer halb so starken Salpetersäure erhielten sie noch diese Verbindung, aber weniger leicht [1]). Endlich sei noch das Phenol angeführt, dessen o- und p-Nitroverbindung durch mehrstündiges Behandeln mit 18,5 % iger Säure in der Kälte erhalten wird. Wenn man nun in Erwägung zieht, daß mit einer Temperaturerhöhung um 10° eine 2—3 fache Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit

1) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, Spez. Teil S. 859.

verbunden ist, so erscheint das Phenol als ein sehr leicht nitrierbarer Körper, der somit der Reaktionsweise des Dioxyds ziemlich nahekommt. Es ist aber der Phenolkern, der eine freie Hydroxylgruppe hat, überhaupt notorisch reaktionsfähig, während dies beim Dioxyd überraschen muß.

Vergleicht man nun die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Nitrierungsstufen des Phenols mit denen des Dioxyds, so zeigt sich leicht, daß in den beiden Systemen ganz grundverschiedene Voraussetzungen zu ihrer Nitrierung gegeben sind. Die Mononitrokörper des Phenols entstehen mit 18,5 % iger Salpetersäure in der Kälte, aus diesen die Dinitroderivate beim Erwärmen mit 59 % iger Säure [1]). Pikrinsäure wird erhalten durch Erwärmen des Phenols mit Nitriersäure und nachherigem Behandeln mit rauchender Salpetersäure um eventuell vorhandenes Dinitrophenol in das Trinitroprodukt überzuführen. Auch Metanitrophenol wird durch Erwärmen mit wenig 59 % iger Säure leicht und vollständig in Dinitrophenol verwandelt, ebenso wird es mit rauchender Salpetersäure in glatter Weise in ein Trinitrophenol (Isopikrinsäure) übergeführt [2]). Das Benötigen der Wärme und die Spanne von 18,5—59 % iger Säure läßt leicht erkennen, daß bei der Darstellung der Mononitrophenole die Reaktionsgeschwindigkeit von diesen zu den Dinitroderivaten im Verhältnis zu der des Phenols zu den Mononitroprodukten sehr gering ist. Ebenso wenig kommt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Di- und Trinitroderivaten gegenüber der von den Mono- zu den Dinitroverbindungen bei der Gewinnung der letzteren zur Geltung. Die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Tri- zu dem Tetranitrophenol kommt gänzlich in Wegfall, da dieses Produkt ja nur auf Umwegen zugänglich ist, z. B. durch Oxydation von Dichinoyl-

1) Annalen d. Chemie u. Parmacie 167. Bd. S. 92.
2) A. Bantlin. Ber. 8, S. 21 u. 22 (1875).

trioxim mit verdünnter Salpetersäure.[1]) Es lassen sich daher, abgesehen von den einzelnen Isomeren, die verschiedenen Nitrokörper des Phenols gewinnen, ohne daß nennenswerte Verunreinigungen durch andere Nitrierungsstufen auftreten.

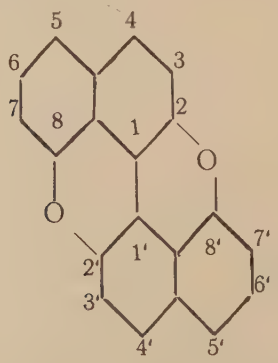
Ganz andere Verhältnisse trifft man bei der Nitrierung des Binaphthylendioxyds an. Durch den Eintritt der zweiten Sauerstoffbrücke in das Molekül des β-Binaphthylenoxyds resultiert eine weitaus leichtere Nitrierbarkeit, und speziell auf vier aromatische Doppelbindungen des Dioxyds wird eine auflockernde Wirkung ausgeübt. Außerdem ist die Möglichkeit der Bildung o-chinoider Oxoniumsalze durch Oxydation gegeben, deren chinoide Kerne der Anlagerung der Salpetersäure besonders zugänglich sein dürften. (Formel siehe Seite 8). Der reaktionserschwerende Einfluß der ersten substituierenden Nitrogruppe macht sich bei dem großen Molekül des Dioxyds viel weniger bemerkbar, da ja der neu hinzutretende Substituent in einen anderen Kern eintritt. Die Größenunterschiede der zu den einzelnen Nitrokörpern führenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher außerordentlich gering. Bei den verschiedenen Nitrierungsstufen wurde jeweils nur das Auftreten eines Derivats beobachtet. Die Mononitroverbindung des Dioxyds z. B. wurde durch geeignete Behandlung mit 11%iger Salpetersäure erhalten, aber durch allzulange Nitrierung macht sich schon, ja sogar noch bei Gegenwart ganz geringer Mengen von Dioxyd, die Reaktionsgeschwindigkeit vom Mono- zum Dinitrokörper durch die Anreicherung des letzteren geltend. Es läßt sich daher, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit vom Dioxyd zu seinem Mononitroderivat um ein bedeutendes größer ist, das Dioxyd nicht quantitativ in diese Nitrierungsstufe überführen. Ganz ähnlich liegt der Fall bei der Darstellung des

1) Beilstein Ergzgs. Bd. S. 383.

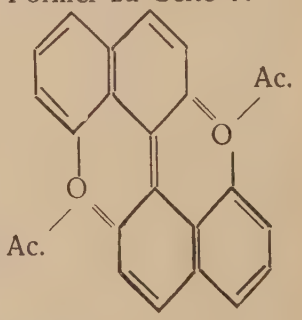
Di- und des Trinitrokörpers, der durch Nitrieren mit 25%iger bezw. mit 34%iger Salpetersäure in der Kälte gewonnen wurde. Das Tetranitroderivat endlich entspricht den vier reaktionsfähigen Doppelbindungen und ist am leichtesten zugänglich. Es wurde durch Kochen mit 50%iger Säure dargestellt.

Stellung der Nitrogruppen.

Der besseren Übersicht halber sei die Formel des Binaphthylendioxyds mit folgender Nummerierung versehen:



Formel zu Seite 7.



Aus dem quantitativen Entstehen des Tetranitrokörpers, der durch Kochen mit 50%iger Salpetersäure erhalten wurde, geht hervor, daß das System des Dioxyds vier bevorzugte Angriffspunkte der Einwirkung der Salpetersäure bietet. Diese werden, wie leicht ersichtlich, identisch mit den Peristellungen sein. Nach dieser Annahme werden also beim Tetranitroderivat die in 4, 5, 4' und 5' stehenden Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe ersetzt. Bei den drei niedrigeren Nitrierungsstufen scheinen gemäß der auflockernden Wirkung der Sauerstoffbrücken die zu ihr para-ständigen Stellen begünstigt zu sein. Demnach wäre beim Mononitroprodukt das bei 5 oder 5' stehende Wasserstoffatom substituiert, beim Dinitrokörper wären die

mit 5 und 5', beim Trinitroderivat die mit 5, 4 und 5' oder die mit 5', 4' und 5 bezeichneten Stellen mit der Nitrogruppe besetzt.

Hexanitroderivat.

Im August 1926 wurde die Patentanmeldung über ein Verfahren zur Herstellung von kolloidaler schwarzer Tinte des Japaners Jinkichi Jnouye bekannt gegeben. [1]) Zu diesem Zweck benutzt er Nitroderivate des Binaphthylendioxyds, die er entweder allein mit Ammoniak oder mit Schwefelsäure und Ammoniak behandelt. Unter anderem schildert er die Darstellung der orangefarbenen Hexanitroverbindung. Nach seiner Vorschrift erhält man diesen Körper durch 50stündiges Erhitzen mit Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht.

Das Entstehen eines Hexanitroderivats ist überraschend, da die Tetranitroverbindung mit Natronlauge schon in der Kälte eine Umsetzung erleidet, bei der aller Wahrscheinlichkeit nach Ringsprengung und Carboxylbildung eintritt. Hiernach wäre bei dem robusten Verfahren mit konzentrierter Salpetersäure doch auch etwas ähnliches zu erwarten. Das quantitative Entstehen des Tetranitrokörpers und das Absprengen einer oder mehrerer Nitrogruppen aus seinem Molekül durch die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure deuten ferner auf ihn als Endprodukt bei der direkten Nitrierung.

Andererseits sprechen zu Gunsten des Hexanitrokörpers seine Farbe und seine Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure. Die orangene Farbe paßt sich gut den Farbabstufungen vom Mono- bis zum Tetranitroprodukt, also von blauviolett über rotbraun und dunkelrot nach zinnoberrot, an. Ähnlich ist es mit der Unlöslichkeit der Substanz in konzentrierter Schwe-

1) D. R. P. Anmeldung des Japaners Jinkichi Jnouye, Sendai, Miyagi, Japan.
Verfahren zur Herstellung von kolloidaler schwarzer Tinte.

felsäure, wodurch sie als Fortsetzungsglied der Reihe der mit steigendem Nitrogehalt immer schwerer löslicheren Nitroverbindungen leicht denkbar ist.

Erwähnt sei noch das Versuchsergebnis von Rieche, der die Vorschrift der Patentanmeldung nachgearbeitet hat.

Berechnet für den Hexanitrokörper, der allerdings dreimal aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde, und mit besonderer Vorsicht verbrannt werden mußte, sind:

43,48% C	gefunden wurde:	43,46% C
0,72% H		1,18% H
15,22% N		14,84% N.

Da die Analysensubstanz in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich ist, ist das Vorhandensein von Tetra- und niedrigeren Nitroderivaten ausgeschlossen, dies spricht wie die Analyse für das Vorliegen von Hexanitroderivat.

Darstellung der Nitroderivate in wässeriger Suspension.

Wie bereits erwähnt, ist Binaphthylendioxyd sehr empfindlich gegen Salpetersäure. Mit 10%iger Säure wird es in der Kälte schon nach einiger Zeit nitriert.

Die Erfahrung, die aus vielen Versuchen gewonnen wurde, zeigte, daß 10—11%ige Säure am besten zur Gewinnung des Mononitrokörpers geeignet ist. Die Bedingungen wurden derart gewählt, daß wohl noch etwas Dioxyd unverändert bleibt, das sich nachher mit Petroläther leicht extrahieren läßt, aber die Bildung von Dinitroverbindung soviel wie möglich verhindert wird, da eine Trennung der Di- von der Mononitroverbindung nur durch fraktionierte Kristallisation durchgeführt werden kann. Es ist daher genau die Zeitdauer, Menge und Konzentration der Salpetersäure einzuhalten und schließlich auch die Zimmertemperatur zu beobachten. Einerseits ergaben Nitrierungs-

versuche mit 15%iger Salpetersäure von der gleichen Zeitdauer und solche mit 11%iger Säure, die lediglich unter Erneuerung der Säure drei Stunden länger dauerten, Rohprodukte, aus denen Analysensubstanz nur äußerst schwierig oder überhaupt nicht zu isolieren war. Andererseits wurden mit 10—11%iger Säure bei Temperaturen von 8—10° Produkte erhalten, die noch bis 50% Dioxyd enthielten.

Obwohl kleine Mengen des Dinitrokörpers bereits durch längere Behandlung mit 11%iger Salpetersäure entstehen, und er auch noch aus Produkten, die bei Nitrierungen mit 34%iger Säure erhalten wurden, vorgefunden wird, so ist doch seine Darstellung mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Verunreinigungen von Tri- und besonders von Mononitroverbindung haften hartnäckig an dem Dinitrokörper, der von ihnen nur durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden kann. Aus diesen Gründen wurde zu seiner Gewinnung 25%ige Säure gewäht um das Entstehen des Trinitroproduktes zu verhindern. Es ist zwar gelungen durch einmaliges Umkristallisieren unter besonderen Kautelen eines mit 34%iger Salpetersäure nitrierten Produktes eine analysenreine Substanz zu erhalten. Da sich aber die Trinitroverbindung schon beim Behandeln mit 27%iger Säure bildet, kann aus einem derartig hochnitrierten Produkt nur eine sehr geringe Ausbeute an Dinitrokörper erzielt werden. Die Stickstoffbestimmung ergab 7,76% N statt 7,53%. Eine bequemere Darstellung dieser Nitrierungsstufe könnte jedoch darin bestehen, daß durch die Umsetzung, die das Trinitroderivat mit Natronlauge erleidet, eine leichtere Trennungsmethode gegeben ist.

Das Auftreten des Trinitrokörpers wird schon bei Nitrierungen mit 27%iger und noch bei solchen mit 41%iger Salpetersäure beobachtet. Zu seiner Darstellung wurde 34%ige Säure verwendet, die Bedingungen waren hiermit so gewählt, daß ein Gemisch von Tri-

mit etwas Dinitroprodukt entstand. War der reine Dinitrokörper schon schwer herzustellen, so ist die Gewinnung der Trinitroverbindung mit noch weitaus größeren Schwierigkeiten verbunden. So wurden bei der Trennung des Tri- von dem Dinitroprodukt immer wieder makroskopische, rechteckige, scharfkantige Kristalle erhalten, die beim Umkristallisieren wiederum Nädelchen ergaben und daher auf Dinitrokörper schließen ließen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß es sich um Mischkristalle handelte. Nur mehrmaliges, sorgfältig durchgeführtes Umkristallisieren führte zum Ziele.

Der Tetranitrokörper ist am leichtesten zugänglich. Durch Kochen mit 50%iger Salpetersäure kann Dioxyd quantitativ in sein Tetranitroderivat übergeführt werden.

Nitrierungen in Eisessig.

Die Nitrierungsversuche in Eisessig mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur, mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 100°, ferner mit verschiedenen Mengen Nitriersäure bei Zimmertemperatur sollten zunächst zur Orientierung dienen, unter welchen Bedingungen die einzelnen Nitroderivate bei Anwendung dieser Methode entstehen. Auch glaubte man nach dieser Art des Nitrierens im Gegensatz zu der Nitrierung in wässeriger Suspension, wo immer ein Überschuß an Salpetersäure erforderlich war, mit den berechneten Mengen Säure auszukommen, was auch durch die Versuche mit Nitriersäure bestätigt wurde. Schließlich sollte auch für das Laboratorium ein bequemerer Weg zur Gewinnung des Di- und des Trinitrokörpers gefunden werden, da die Isolierung dieser Verbindungen von der bei der Nitrierung in wässeriger Suspension bis jetzt noch reichlich anfallenden Verunreinigung von der jeweils höheren oder niedrigeren Nitrierungsstufe mit großen Schwierigkeiten

verknüpft ist. Unter den Rohprodukten der in Eisessiglösung ausgeführten Versuche fanden sich auch einige, die den gewünschten hohen Gehalt an Di- oder Trinitrokörper aufwiesen.

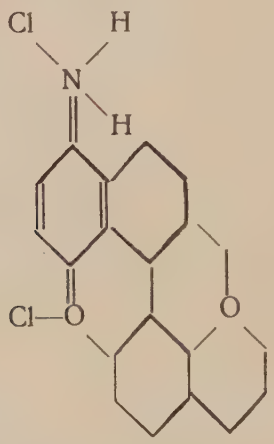
Wenn das Binaphthylendioxyd schon in wässeriger Suspension von Salpetersäure leicht angegriffen wurde, so ist es in Eisessig noch viel empfindlicher. Bei dieser Nitrierungsart konnte eine Einwirkung selbst von 0,6%iger Säure nach 24 Stunden an der violettfarbenen Oberfläche des Ausgangsmaterials festgestellt werden. 2,5%ige Salpetersäure greift Dioxyd schon nach 3 Minuten deutlich wahrnehmbar an. Diese weitaus leichtere Nitrierbarkeit ist durch die schwach wasserbindende und hauptsächlich lösende Wirkung des Eisessigs leicht erklärlich.

Monoaminobinaphthylendioxyd.

Durch energische Reduktion des Mononitroderivats in Pyridinlösung mit Zinkstaub und Eisessig konnte der Aminokörper des Binaphthylendioxyds gewonnen werden. Er erwies sich als äußerst leicht oxydierbar. Infolge dieser Eigenschaft stellen sich seiner Darstellung große Schwierigkeiten entgegen. Als Beweis seiner Existenz kann seine Diacetylverbindung angeführt werden, die direkt aus dem Mononitroderivat erhalten wurde und zwar durch Erhitzen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub und etwas Eisessig.

Gegen Wasserstoffionen ist der autoxydable Aminokörper besonders empfindlich, bei der Anwesenheit geringer Mengen von Säuren oxydiert er sich außerordentlich rasch. Wird er mit Salzsäure und wenig Ferrichlorid erwärmt, so entsteht die rotviolette Lösung eines Farbstoffes. Bei der Farbstoffbildung geht unter der Annahme, daß die Aminogruppe sich in Parastellung zu dem Brückensauerstoffatom befindet, wahrscheinlich — unter Auftreten parachinoider Bindung —

das Sauerstoffatom in vierwertigen, das Stickstoffatom in fünfwertigen Zustand über, sodaß beide noch ein Chloratom binden können.



Umsetzung des Tetranitrokörpers mit Natronlauge.

Der Tetranitrokörper erweist sich bei der Behandlung mit Natronlauge labiler als das Trinitroderivat. Mit 20%iger Natronlauge schlägt seine Farbe nach kurzer Zeit nach rotbraun um, und nach Verlauf von einigen Stunden geht sein Umsetzungsprodukt mit brauner Farbe in Lösung. Beim Kochen bildet sich die Lösung schon nach wenigen Minuten. Zur näheren Orientierung über diese interessante Umwandlung wurde die entstandene Verbindung aus der braunen Natriumsalzlösung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Durch Zerreiben mit Petroläther wurde eine braungelbe Substanz erhalten, die zur Erreichung einer größeren Reinheit mit einer Mischung von Gasolin und Alkohol extrahiert und wiederum mit Petroläther zur Abscheidung gebracht wurde. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Essigsäure, bei der letzteren erst beim Kochen, konnte die Entwicklung von salpetriger Säure mit Diphenylamin

und Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden. Zunächst steht also fest, daß bei der Behandlung des Tetranitrokörpers mit Natronlauge Natriumnitrit durch Eliminierung einer oder mehrerer Nitrogruppen gebildet wird. Die Stickstoffbestimmung des Umsetzungsproduktes ergab 10,04%, was nach dem Stickstoffgehalt des Trinitroderivats (10,07%) auf das Absprengen einer Nitrogruppe aus einem Molekül Tetranitrokörper schließen läßt. Wie weitgehend aber die Umsetzung war, ergibt sich erst, wenn man den Kohlenstoffgehalt der entstandenen Verbindung mit dem des Tetranitroderivats vergleicht. Die Tetranitroverbindung enthält 51,95% C, eine Mikroanalyse des entstandenen Produkts ergab 42,67% C. Der viel geringere Kohlenstoffgehalt kann mit leicht erdenklichen Reaktionen, wie Austausch der Nitro- mit der Hydroxylgruppe oder Chinon- und Hydroxylbildung unter Sprengung der Sauerstoffbrücken nicht mehr in Einklang gebracht werden. Um nur einigermaßen dem Kohlenstoffwert nahezukommen, ist weiterhin die Annahme von Carboxylbildung nach vorheriger Aufsprengung eines Benzokerns erforderlich. Auch der gefundene hohe Wasserstoffgehalt von 2,68% (Trinitrokörper enthält 1,69%) schließt es aus, das noch das Kohlenstoffskelett des Dioxyds zu Grunde liegt. Für die Annahme, daß zwei Nitrogruppen aus einem Molekül Tetranitroverbindung ausgestoßen werden, würde ein Zusammenhang mit dem Ergebnis der Analyse wohl kaum mehr zu finden sein. Das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in der durch die eigenartige Umsetzung gewonnenen Verbindung verrät sich schon durch ihre Löslichkeit, die löst sich z. B. schwer in Benzol und leicht in Alkohol. Auch die Acetylierung dieser Substanz ist gelungen.

Auffallend für das Umsetzungsprodukt sind seine Indikator-Eigenschaften. Der Farbumschlag ist von sauer zu alkalisch gelbgrün auf rotbraun. Die saure Natur der Substanz ist so stark, daß ihre Lösung mit

einem Tropfen Methylorange eine Farbvertiefung nach rot gibt, auch wird Lackmuspapier von ihr augenblicklich gerötet. Aus den differierenden Werten, die sich beim Tritieren mit Lauge und Säure ergaben, ergibt sich ein zu großes Umschlagsintervall der Verbindung, was ihre Verwendung für maßanalytische Zwecke unmöglich macht.

Experimenteller Teil.

1. Nitrierungen in wässeriger Suspension mit Salpetersäure verschiedener Konzentration.

Die Versuchsanordnung für die Nitrierungen in wässeriger Suspension war so, daß das Dioxyd in einer Glasstöpselflasche mit Salpetersäure überschüttet und nach dem Hinzufügen von Glasperlen verschiedener Größe in der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Durch das lebhafte Hin- und Herbewegen wurden die kleinen Teilchen immer in Suspension gehalten, ferner sorgten die Glaskügelchen für feine Zerkleinerung der Substanz und auch dafür, daß die bereits nitrierte Schicht von dem unveränderten Ausgangsmaterial abgerieben wurde.

a) Mononitrokörper.

Zur Herstellung der Mononitroverbindung ist möglichst feingepulvertes Dioxyd zu verwenden, da bei den Nitrierungen mit niedrigprozentiger Salpetersäure in den Rohprodukten, bei auch noch so lebhaftem Schütteln, immer wieder die nur an der Oberfläche nitrierten, größeren Kristalle des Ausgangsmaterials vorgefunden werden. Folgende Nitrierung wurde bei 17—18° ausgeführt:

10 g Dioxyd wurden mit 70 ccm 11,5%iger Salpetersäure überschüttet und drei Stunden lang mit Glasperlen kräftig geschüttelt. Erst nach zwanzig Minuten begann eine sichtbare Veränderung. Die gelbgrüne Masse nahm langsam eine dunklere Farbe an, die sich noch im weiteren Verlauf der Nitrierung bis

schwarzbraun vertiefte. Auf einer Nutsche wurde abfiltriert, zu dem Nitrierungsprodukt 60 ccm neue 11,5% ige Säure hinzugesetzt und abermals vier Stunden lang geschüttelt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, abgenutscht und mit Wasser und Alkohol nachgespült. Beim Mikroskopieren des erhaltenen Produktes sind noch die größeren Kristalle des Ausgangsmaterials zu erkennen. Die Substanz wurde bei 120° getrocknet. Der größte Teil des Dioxyds wurde durch zehnstündiges Extrahieren mit warmen Petroläther mit einem Siedepunkt von 33—50° in einer Soxhlethülse, die in einem breithalsigen Kolben aufgehängt war, aus dem Nitrierungsprodukt herausgewaschen. Der Mononitrokörper ist in Petroläther schwerer löslich. Aus der Hülse konnten auf diese Weise 10 g Rohprodukt gewonnen werden, die 86% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Zur Darstellung der Analysensubstanz wurden 2 g des Rohproduktes nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol einmal mit Leichtbenzin von einem Siedepunkt von 50—75° und zweimal mit Petroläther ausgekocht. Es wurde dabei ein blau-violettes Kristallpulver erhalten, das bei 257° schmilzt und unter dem Mikroskop winzige Kristall-flitterchen zeigt.

Um ein Kriterium der Einheitlichkeit zu erlangen, wurde der Mononitrokörper aus einer Soxhlethülse einmal mit Leichtbenzin, das anderemal mit Petroläther mehrere Stunden lang ausgezogen. Die in dem Extraktionsgefäß der beiden Versuche erhaltene Substanz hatte wiederum den Schmelzpunkt von 257°.

Stickstoffbestimmung.

0,1596 g Substanz: 6 ccm N (17°, 731 mm).
$C_{20}H_9O_4N$ ber. 4,28 N gef. 4,26 N.

Elementaranalyse.

0,1365 g Substanz: 0,3676 g CO_2, 0,0360 g H_2O;
$C_{20}H_9O_4N$ ber. 73,39 C gef. 73,45 C
2,75% H 2,95% H.

Löslichkeiten. In Benzol: in der Kälte und in der Hitze ziemlich leicht löslich mit ponceauroter Farbe, bläulich-rot tingierend. Fluoreszenz rot orange.

In Chlorbenzol: in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze leicht löslich mit bläulich-roter Farbe, beim Erhitzen wird der Farbton gelber. Fluoreszenz: rot.

In Alkohol: in der Kälte unlöslich, in der Hitze spurenweise löslich mit bläulicher Fluoreszenz.

In Chloroform: kalt und warm leicht löslich mit bläulich-roten Farbton.

In konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

b) Dinitrokörper.

Zur Herstellung der Dinitroverbindung wurde bei 20° folgende Nitrierung durchgeführt:

9 g feingepulvertes Dioxyd wurde mit 70 ccm 25%iger Salpetersäure übergossen und sieben Stunden lang mit Glasperlen geschüttelt. Die Reaktion trat rasch ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgenutscht und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Auf dem Wasserbade wurde getrocknet und das Nitrierungsprodukt am nächsten Tage abermals mit 70 ccm 25%iger Säure sieben Stunden lang geschüttelt. Die auf übliche Weise weiter verarbeitete Substanz enthält noch reichlich Mononitroverbindung. Aus einer Soxhlethülse, die in dem weiten Hals eines mit Rückflußkühlers versehenen Rundkolbens aufgehängt war, wurde sie durch sechs Extraktionen mit je 130 ccm Chlorbenzol ausgezogen. Die Zeitdauer der Extraktionen betrug bei der ersten ungefähr eine Stunde und steigerte sich bei den folgenden; die letzte nahm ca. drei Stunden in Anspruch. Die Verarbeitung der ersten beiden Fraktionen lohnte sich wegen zu hohen Gehalts an Mononitrokörper nicht. Bei den zwei folgenden ist zu beachten, daß die Lösungen, nachdem sie wieder Zimmertemperatur angenommen haben,

nicht allzulange stehen bleiben, da sonst zum Ausfallen der Mononitroverbindung zu viel Gelegenheit geboten ist. Während die beiden letzten Fraktionen nahezu reine Substanz enthielten, mußte die dritte noch zweimal und die vierte noch einmal aus Chlorbenzol umkristallisiert werden. Hierbei ist empfehlenswert, die Kristallisationsgefäße mit Tüchern zu umwickeln und im Trockenschrank vorzuwärmen. Auf diesem Wege konnten 4 g ziemlich reiner Dinitrokörper gewonnen werden, die 34% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Die Bedingungen dieser Nitrierung waren nicht besonders ausprobiert. Bei einer Verlängerung der Nitrierungsdauer oder Verwendung konzentrierterer Säure sind sicherlich bessere Resultate zu erzielen.

Zur Herstellung von Analysensubstanz wurde die sechste Fraktion nochmals aus Chlorbenzol umkristallisiert. Es wurden rotbraune Kristallnädelchen erhalten, die im polarisierten Licht schräge Auslöschung zur Längsachse zeigen. Sie schmelzen über 300° unter Zersetzung. Werden sie mit dem Pistill zerrieben und mit dem Metallspatel losgelöst, so erweisen sie sich als stark elektrisch.

Die Dinitroverbindung löst sich in Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze etwas leichter mit orangegelber Farbe. Die Lösung fluoresziert zitronengelb. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violett.

Stickstoffbestimmung.

0,0960 g Substanz: 6,35 ccm N (20°, 734 mm)
$C_{20}H_8O_6N_2$ ber. 7,53 N gef. 7,44 N.

Elementaranalyse.

0,1130 g Substanz: 0,2681 g CO_2, 0,0234 g H_2O;
$C_{20}H_8O_6N_2$ ber. 64,52 C gef. 64,71 C
2,15% H 2,32% H.

c) Trinitrokörper.

Zur Gewinnung des Trinitrokörpers wurden bei 20° 9 g Dioxyd mit 75 ccm 34%iger Salpetersäure überschüttet und sieben Stunden lang mit Glasperlen geschüttelt. Es trat sofort dunkelrote Färbung ein, die sogleich in braunschwarz überging. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgenutscht und mit Wasser und Alkohol nachgespült. Das Nitrierungsprodukt wurde getrocknet und am nächsten Tage abermals mit 70 ccm neuer 34%iger Säure sechs Stunden lang geschüttelt. Die auf übliche Weise weiter verarbeitete Substanz wurde zweimal mit kochendem Chlorbenzol ausgezogen. Die Lösungen wurden noch heiß von den schwerer löslichen Anteilen des Rückstandes dekantiert. Durch Umkristallisieren in Chlorbenzol wurden dunkelrote, fast makroskopische Prismen erhalten. Sie schmelzen über 300° unter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

0,1497 g Substanz: 13,25 ccm N (20°, 742 mm)
$C_{20}H_7O_8N_3$ ber. 10,07 N gef. 10,07 N.

Aus ganz konzentrierten Lösungen, wie sie bei den Extraktionen vorkommen, wurde der Trinitrokörper sowohl aus Chlorbenzol als auch aus Pyridin in Kristallen von grünem Metallglanz erhalten.

Ein zweites Mal wurde bei Beibehaltung der gleichen Nitrierung folgendermaßen zur Isolierung der Trinitroverbindung verfahren:

Genau wie bei der Darstellung des reinen Dinitrokörpers wurde das Nitrierungsprodukt durch vier Extraktionen aus der Soxhlethülse ausgezogen. Zur vierten Fraktion wurde wieder die Mutterlauge der dritten, der 30 ccm frisches Clorbenzol zugesetzt war, verwendet. Die jeweils abgeschiedenen Kristalle wurden sobald die konzentrierten Lösungen wieder Zimmertemperatur angenommen hatten, abgenutscht, damit

die leichter lösliche und langsamer auskristallisierende Dinitroverbindung so viel wie möglich in Lösung blieb. Die Verarbeitung der ersten Fraktion lohnte sich nicht. Die zweite wurde mit Chlorbenzol ausgekocht, und der Rückstand nochmals umgeformt. Bei der dritten Fraktion sondern sich schon aus der heißen Lösung die grünen, metallglänzenden Kristalle des Trinitrokörpers ab. Sie wurden ebenso wie die bei der vierten Fraktion erhaltenen noch einmal umkristallisiert. So konnten 3,7 g Rohprodukt gewonnen werden, die 28% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Zur Herstellung der Analysensubstanz wurden die aus der vierten Fraktion gewonnenen Kristalle aus Pyridin, dann aus Chlorbenzol und endlich nochmals aus Pyridin umkristallisiert.

Der Trinitrokörper löst sich in kaltem und heißem Benzol sehr schwer mit goldgelber Farbe. Die Lösung fluoresziert gelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich rot-violett. Bei längerem Stehen in 20%iger Natronlauge oder schneller beim Kochen erleidet der Körper eine interessante Umwandlung und geht mit rot-violetter Farbe in Lösung.

Die Mono- und Dinitroverbindung reagiert mit Natronlauge nicht.

Stickstoffbestimmung.

3,998 mg Substanz: 0,350 ccm N (22,5°, 744 mm)
$C_{20}H_7O_8N_3$ ber. 10,07 N gef. 9,90 N.

d) Tetranitrokörper.

Das Tetranitroprodukt hatten schon Bünzly und Decker erhalten. Sie schreiben in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 38 III, Seite 3271, folgendes:

Nitroderivat der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$.

Übergießt man die Kristalle der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ mit rauchender Salpetersäure (Spez. Gew. 1, 5),

so entsteht nach und nach eine dunkelrote Lösung, und mit Wasser fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde mit heißem Eisessig gewaschen und in Nitrobenzol gelöst, durch Fällen mit Alkohol entsteht ein zinnoberähnliches Kristallmehl, das, mit Äther gewaschen und bei 140° getrocknet, folgende Analyse ergab:

0,1364 g Substanz: 12,45 ccm N (20°, 710 mm)
$C_{20}H_6N_4O_{10}$ ber. 12,15 N gef. 12,45 N.

Das Nitrierungsprodukt würde unter diesen Bedingungen einem Tetranitroderivat entsprechen; es löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äthylenbromid, konzentrierter Salpetersäure sehr schwer, etwas leichter in Eisessig und Nitrobenzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es hellrot gelöst. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

Nach folgender Nitrierung kann Dioxyd in sein Tetranitroderivat übergeführt werden:

3 g Dioxyd wurden mit Pyridin benetzt und mit 130 ccm 50%iger Salpetersäure 1½ Stunden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Vor dem Abnutschen mußte reichlich mit Wasser verdünnt werden, da die Tetranitroverbindung in Salpetersäure löslich ist. Die so erhaltene Substanz war ohne weiteres rein. Ihre Stickstoffbestimmung ergab 12,20 statt 12,12% Stickstoff. Beim Umkristallisieren in Pyridin wurden zinnoberrote parallelogrammförmige Kristalle erhalten, die bei etwas größerer Körnung eine dunklere Farbe annehmen. Sie schmelzen unter Zersetzung über 300.°

Auch dieses Derivat wird ähnlich dem Trinitrokörper von Natronlauge, aber schon wesentlich leichter, angegriffen. In der Kälte erleidet es allmählich eine Umwandlung und geht mit einem Farbumschlag nach rotbraun in Lösung. Über die Umsetzung wird später etwas näher berichtet.

Löslichkeiten. In Benzol: in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze äußerst schwer löslich mit blaßgelber Farbe. Fluoreszenz schwach hellgelb. Mit der gleichen Farbe löst sich die Verbindung in Nitrobenzol in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze sehr leicht.

In Chloroform heiß nur spurenweise, kalt nicht.

In konzentrierter Schwefelsäure sehr schwer löslich mit rosaroter Farbe.

Stickstoffbestimmung.

0,0673 g Substanz: 7,30 ccm N (17°, 741 mm)
$C_{20}H_6O_{10}N_4$ ber. 12,12 N gef. 12,45 N.

Elementaranalyse.

0,1179 g Substanz: 0,2235 g CO_2, 0,0170 g H_2O
$C_{20}H_6O_{10}N_4$ ber. 51,95 C gef. 51,70 C
1,30% H 1,61% H.

2. Nitrierungen in Eisessig.

a) Mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur.

Die Konzentrationen und Mengen der Salpetersäure bei den folgenden Versuchen mußten, da die Resultate der Nitrierungen mit den berechneten Mengen Säure nie in eine engere Beziehung zu der angewandten Säure gebracht werden konnten, nach der Art einer Versuchsreihe gewählt werden.

Die Nitrierungen wurden bei einer Temperatur von 20—22° ausgeführt.

Versuch 1. In die Lösung bezw. Suspension von 2 g feinst gemahlenem Dioxyd in 40 ccm Eisessig wurden 10 ccm 5% ige wässerige Salpetersäure unter Umrühren eingegossen. Das Dioxyd färbte sich langsam schmutzig-grün und geht in violett über. Von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt. Nach 48 Stunden war noch viel unverändertes

Ausgangsmaterial zu erkennen. Es wurden weitere 5 ccm 5%ige Säure hinzugesetzt. Die Substanz quoll, wie auch alle folgenden Nitrierungsversuche in Eisessig zeigten, bei dem Hauptverlauf der Reaktion zu einem Brei auf, um dann allmählich wieder dünnflüssiger zu werden. Drei Stunden später wurden die an der oberen Gefäßwand hängenden Teilchen vorsichtig mit Filtrierpapier entfernt. Nach dem Abnutschen wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol nachgespült. Getrocknet wurde bei 120°.

Es wurde ein blau-violettes Produkt erhalten, dessen schmutig-rote Lösungsfarbe in Benzol das Vorhandensein des Ausgangsmaterials und des Mononitroderivats verriet. Auch beim Mikroskopieren des Rohprodukts ist noch sehr viel Dioxyd zu sehen. Eine umkristallisierte Probe zeigt unter dem Mikroskop Dioxyd und seine Mononitroverbindung. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blau. An der Unmöglichkeit, das Dioxyd fein genug zu pulvern und an dessen Schwerlöslichkeit scheitert das Erzielen einer guten Ausbeute an Mononitrokörper.

Die Versuche 2, 3, 4, 5 und 6 wurden so ausgeführt, daß bei:

Versuch 2 10 ccm 10%ige Salpetersäure
Versuch 3 „ 20%ige „
Versuch 4 „ 30%ige „
Versuch 5 „ 40%ige „
Versuch 6 „ 50%ige „ in die

Lösung bezw. Suspension von 2 g feinst gemahlenem Dioxyd in 25 ccm Eisessig unter Umrühren eingegossen wurden. Beim Einfließen der Salpetersäure trat hellbraune Färbung auf, die bei Säuren niedriger Konzentration über braun nach dunkelviolett, bei konzentrierteren Säuren von

dunkelviolett wieder nach braun bis rot überging. 2½ Stunden wurde unter öfterem Umrühren stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, abgenutscht und endlich mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Getrocknet wurde bei 120°.

Erhalten wurde:

bei Versuch 2 ein violettes Produkt, das noch Dioxyd enthält. Lösungsfarbe in Chlorbenzol: rötlich, in konzentrierter Schwefelsäure: blau mit deutlichem violettem Schimmer. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Gleichviel Mono- und Dinitrokörper.
Befund: Etwas Dioxyd, gleichviel Mono- und Dinitrokörper.

bei Versuch 3 ein rot-violettes Produkt. Lösungsfarbe in Chlorbenzol: rot, in konzentrierter Schwefelsäure: blau mit deutlich violettem Stich. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Etwas mehr Di- als Mononitrokörper.
Befund: Gleichviel Mono- und Dinitrokörper.

bei Versuch 4 ein rotbraunes Produkt.
Lösungsfarbe in Benzol: rötlich-gelb, in konzentrierter Schwefelsäure: blauviolett. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Di- mit noch etwas Mononitrokörper. Eine Einwirkung mit kochender Natronlauge wurde nicht beobachtet.
Befund: Di- mit wenig Mononitrokörper.

bei Versuch 5 ein ziegelrotes Produkt.
Lösungsfarbe in Benzol: etwas rötlicher als die des reinen Dinitrokörpers, in konzentrierter Schwefelsäure: violett. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Tri- mit etwas Dinitrokörper. Beim Kochen mit Natronlauge tritt rot-violette Lösung ein.
Befund: Tri- mit etwas Dinitrokörper, ferner geringe Verunreinigung an Mononitroprodukt.

bei Versuch 6 ein ziegelrotes Produkt.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure: rot-violett. Mit kochender Natronlauge tritt rot-violette Lösung ein. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Tri- verunreinigt mit etwas Tetranitroprodukt.

Befund: Trinitrokörper mit wenig Tetranitroprodukt.

Aus den Resultaten der Versuchsreihe geht die Unbrauchbarkeit dieser Methode zur Darstellung der Mononitroverbindung deutlich hervor. Was den Di- und den Trinitrokörper anbetrifft, so wäre der erstere aus dem bei Versuch 4 erhaltenen Rohprodukt, der letztere aus der bei Versuch 5 oder noch besser aus der bei Versuch 6 erhaltenen Substanz zu erhalten.

b) Mit Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 100°.

Drei Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

2 g feinst gepulvertes Dioxyd wurden mit 50 g Eisessig übergossen und bei dem ersten Versuch mit 10 ccm 5%iger Salpetersäure, bei dem zweiten mit 10 ccm 10%iger, bei dem dritten mit 10 ccm 20%iger Salpetersäure in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgenutscht und endlich mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Erhalten wurden nach der üblichen Trocknung:

bei Versuch 1 ein violett-braunes Produkt.

Beim Mikroskopieren ist noch sehr viel unverändertes Ausgangsmaterial zu erkennen.

Lösungsfarbe in Benzol: rot-gelb, in konzentrierter Schwefelsäure: blau mit leichtem violetten Schimmer. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Di- und Mononitrokörper.

Befund: Gleichviel Dioxyd, Mono- u. Dinitrokörper.

bei Versuch 2 ein braunes Produkt.

Lösungsfarbe in Benzol: rötlich-gelb, in konzentrierter Schwefelsäure: blau-violett. Mit kochender Natronlauge tritt rot-violette Lösung ein. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Dinitrokörper.

Befund: Di- mit wenig Trinitrokörper und geringer Verunreinigung an Mononitroprodukt.

bei Versuch 3 ein ziegelrotes Produkt.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure: rotviolett, Mit kochender Natronlauge tritt rot-violette Lösung ein. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Tri- mit etwas Tetranitrokörper.

Befund: Tri- mit geringer Verunreinigung mit Tetranitroprodukt.

Auch diese Art der Nitrierung erwies sich aus den nähmlichen Gründen wie die vorige zur Darstellung des Mononitrobinaphthylendioxyds als ungeeignet. Der Dinitrokörper wird sich aus dem bei Versuch 2 erhaltenen Produkt nicht schwer isolieren lassen, zumal seine blau-violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nur sehr wenig Trinitrokörper vermuten läßt. Der Trinitrokörper muß sich aus der bei Versuch 3 gewonnenen Substanz sehr leicht isolieren lassen.

c) Mit verschiedenen Mengen Nitriersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur.

Die Versuche wurden bei 20—22° ausgeführt.

(Nitriersäure: gleiche Volumenanteile Schwefelsäure von 1,81 spez. Gew. und Salpetersäure von 1,37 spez. Gewicht).

In das Nitrierungsgefäß, in dem sich bei dem ersten Versuch 2 g Dioxyd in 60 ccm, bei allen anderen in 40 ccm Eisessig befanden und das dauernd in lebhafter Bewegung gehalten wurde, wurden bei der ersten Nitrierung 1,1 ccm Nitriersäure, bei der zweiten 2,15

ccm, bei der dritten 3,3 ccm und endlich bei der vierten 6 ccm Säure langsam aus der Tropfbürette eingeführt. Es trat sofort Reaktion ein. Jeder einfallende Tropfen gab rotbraune Färbung, die dann allmählich in dunkelviolett, bei Anwendung von grösseren Mengen Nitriersäure von dunkel-violett wieder nach braun bis rot überging. Unter öfterem Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden lang sich selbst überlassen, dann wurde mit Wasser verdünnt, abgenutscht und mit Wasser und Alkohol nachgespült. Getrocknet wurde bei 120°.

	Berechnet waren:		angewandt wurden:
für den Mononitrokörper	0,447 g	Salpetersäure	0,452 g
„ „ Di „	0,894 g	„	0,884 g
„ „ Tri „	1,341 g	„	1,356 g
„ „ Tetra „	1,788 g	„	2,466 g

Erhalten wurden:

bei Versuch 1 ein braunviolettes Produkt.

Lösungsfarbe in Chlorbenzol: rot-violett, in konz. Schwefelsäure: blau mit feinem violetten Schimmer. Unter dem Mikroskop ist noch sehr viel Dioxyd sichtbar. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Dinitrokörper mit viel Verunreinigung.

Befund: Gemisch von gleichviel Dioxyd, Mono- und Dinitrokörper.

bei Versuch 2 ein rotbraunes Produkt.

Lösungsfarbe in Benzol: gelb mit rötlichem Stich, in konz. Schwefelsäure: blau mit violettem Schimmer. Die Substanz wird von Natronlauge kaum merklich angegriffen. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: einheitlich Dinitro.

Befund: Dinitrokörper mit geringer Verunreinigung von Mono- und Trinitroprodukt.

bei Versuch 3 ein braun-rotes Produkt.
Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot-violett. Beim Kochen mit Natronlauge tritt bräunlich-rote Lösung ein. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: ziemlich einheitlich Trinitrokörper.
Befund: Tri- mit etwas Tetranitrokörper.

bei Versuch 4 ein karminrotes Produkt.
Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot-violett. Mit kochender Natronlauge tritt rötlich-braune Lösung ein. Mikrosk. Bild einer umkristallisierten Probe: Trinitrokörper neben Kristallfragmenten, die wohl als Tetranitroprodukt zu deuten sind.
Befund: Gleichviel Tri- und Tetranitrokörper.

Weitere Versuche mit noch größeren Mengen von Nitriersäure ergaben Produkte, die sich in Natronlauge teilweise mit dunkelbrauner Farbe ohne jegliche Umsetzung lösen. Es handelt sich also um keine reine Nitroverbindungen mehr.

Für die Darstellung des Mono- und Tetranitrokörpers zeigt sich diese Art der Nitrierung als unvorteilhaft, dagegen muß sich das bei Versuch 2 erhaltene Rohprodukt sehr leicht auf die Dinitroverbindung verarbeiten lassen. Auch scheint der Trinitrokörper aus der bei Versuch 3 gewonnenen Substanz nicht schwierig zu isolieren sein.

3. **Nitrierungsversuch mit Nitriersäure ohne Lösungsmittel.**

Als Nitriersäure wurden gleiche Volumenanteile von Schwefelsäure von 1,81 spez. Gew. und Salpetersäure von 1,37 spez. Gew. zur Verwendung gebracht.

2 g feinst gepulvertes Dioxyd wurden mit soviel Nitriersäure unter Umrühren übergossen, bis sich eine breiartige Masse bildete. Es trat sofort eine blaugrüne Dunkelfärbung auf unter heftiger Wärmeentwick-

lung und Bildung großer Wolken nitroser Dämpfe. Das Reaktionsgemisch wurde 2½ Stunden unter öfteren Umrühren stehen gelassen. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurde abgenutscht und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Getrocknet wurde bei 120°. Erhalten wurde ein rötlich-braunes Produkt, das sich sofort in Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe löst. In heißem Wasser löst es sich schwer mit gelblicher Farbe. Da Schwefel qualitativ nicht nachweisbar ist, handelt es sich hier jedenfalls um eine hydroxylierte Substanz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot-braun.

Zusammenfassung.

Ein Überblick über sämtliche Nitrierungsmethoden läßt leicht erkennen, daß sie alle zur Darstellung des Di- und Trinitrokörpers bei geeigneten Bedingungen mit gleichem Erfolg zur Anwendung gebracht werden können.

Bis jetzt ist der Mononitrokörper am besten durch die Nitrierung in wässeriger Suspension mit 11% iger Säure zu erhalten. Zu der Tetranitroverbindung kommt man mit glänzender Ausbeute durch Kochen mit 50% iger Salpetersäure. Zur Isolierung des Dinitroderivats scheint das bei dem Versuch 2 des Abschnitts c) gewonnene Rohprodukt als das geeignetste. Die meisten Anteile des Trinitrokörpers enthalten wohl die Rohprodukte, die bei Versuch 3 des Abschnitts b) und bei Versuch 6 des Abschnitts a) erhalten wurden.

4. Nacharbeitung einer Vorschrift zur Darstellung des Hexanitroderivats.

Rieche arbeitete nach der Vorschrift der Patentanmeldung des Japaners Jinkichi Jnouye zur Darstellung des Hexanitrokörpers. Sie lautet: Man setzt zu einem Teil von Dinaphthylendioxyd fünfzehn Teile

einer starken Salpetersäure von spez. Gew. 1,38 und erhitzt die Mischung während etwa 50 Stunden bei etwa 110° C. Man erhält dabei Hexanitroderivat in Form von rhombischen, orangefarbenen Plättchen.

Das erhaltene Rohprodukt wurde dreimal aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Stickstoffbestimmung.

3,300 mg Substanz: 0,423 ccm N (13,5°, 738 mm)
$C_{20}H_4O_{14}N_6$ ber. 15,22 N gef. 14,84 N

Elementaranalyse.

3,310 mg Substanz: 5,273 mg CO_2, 0,349 mg H_2O;
$C_{20}H_4O_{14}N_6$ ber. 43,48 C gef. 43,46 C
0,72% H 1,18% H

5. **Monoaminoprodukt.**

Die Darstellung des Monoaminoprodukts bietet große Schwierigkeiten, da es sich um einen äußerst oxydablen Körper handelt. Die übliche Reduktion in Zinnchlorürlösung und auch die in Eisessig mit Zinkstaub, die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurde, erwies sich als ungeeignet. Bessere Erfolge wurden erst in Pyridinlösung mit Zinkstaub und Eisessig erzielt. Am zweckmäßigsten wurde folgendermaßen verfahren:

In einem Kolben, in dem ein Rührwerk lief, wurden 3 g Mononitrokörper in 70 ccm Pyridin und 15 ccm Eisessig auf 60° erwärmt. Es ging nahezu alles in Lösung. Nachdem die Luft durch reine Kohlensäure (dem Kipp'schen Apparat waren Bleiacetat- und Bicarbonatlösung vorgeschaltet) verdrängt worden war, wurden ganz allmählich 10 g Zinkstaub bis zur letzten Aufhellung der Lösung zugegeben. Hierauf wurde abgekühlt und durch ein Faltenfilter in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben filtriert. Nach der Fällung mit möglichst wenig eiskaltem Wasser wurde auf

einer Nutsche, die unter Kohlensäure stand und mit Eis gekühlt wurde, abgesaugt. Zuerst wurde mit reichlich Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Auf diese Weise wurde eine gelbbraune Substanz erhalten, die in einem mit Kohleusäure ausgespülten und dann evakuierten Exsikkator vorgetrocknet wurde.

Der Aminokörper fällt in Pyridinlösung mit viel Wasser mit goldgelber Farbe in äußerst feiner Verteilung, die das Filtrieren nahezu unmöglich macht, mit wenig Wasser fällt er gröber mit dunkelgelber Farbe.

Zur Darstellung der Analysensubstanz wurde ein kleiner Teil der Substanz in Pyridin gelöst und nochmals nach der eben beschriebenen Art reduziert und weiter behandelt. Besondere Vorsicht ist bei dem Abfiltrieren vom Zinkstaub walten zu lassen, da hierbei nur allzuleicht geringe Mengen davon mit durch das Filter gerissen werden.

Das erhaltene dunkelgelbe Produkt wurde im Trockenkreuz unter Kohlensäure bei bei 120° getrocknet und sobald als möglich zur Stickstoffbestimmung und Elementaranalyse gebracht.

Stickstoffbestimmung.

0,1340 g Substanz: 5,4 ccm N (20°, 745 mm)
$C_{20}H_{11}O_2N$ ber. 4,71 N gef. 4,6 N

Elementaranalyse.

0,1855 g Substanz: 0,5478 g CO_2, 0,0617 g H_2O;
$C_{20}H_{11}O_2N$ ber. 80,81 C gef. 80,54 C
3,70% H 3,72% H

Die Substanz schmilzt in Kohlensäure gefüllten und zugeschmolzenen Röhrchen zwischen 255° und 260°.

Es ist lediglich geglückt, ganz geringe Mengen des dunkelgelben Körpers zu gewinnen. Bei Verarbeitung größerer Quantitäten wurde immer ein mehr oder weniger braungefärbtes Produkt erhalten.

Versuche, die Monoaminoverbindung umzukristallisieren, waren weder in Aether, noch in Benzol oder Aceton von Erfolg. Bei dem Umfällen mit organischen Lösungsmitteln wurden ebenfalls nur braune Produkte erhalten. Ein Destillationsversuch im Hochvakuum scheiterte ebenso. Das Destillat ergab Dioxyd. Erwähnenswert ist jedoch noch folgender Reinigungsversuch:

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben, der eine Zuleitung für Kohlensäure hatte, wurde das Rohprodukt des Aminokörpers aus einer möglichst hoch in dem weiten Halse des Gefäßes hängenden Soxhlethülse mit frisch gereinigtem Chloroform extrahiert. Vor dem Erwärmen und bis wieder zu dem völligen Erkalten wurde die Luft mit Kohlensäure verdrängt. Die Lösung wurde in einem mit Kohlensäure ausgespülten und evakuierten Exsikkator über Paraffinschnitzeln bis ungefähr zur Hälfte eindunsten lassen. Nach dreißig Stunden hatte sich ein wenig kristallisierte Substanz gebildet. Sie wurde abgenutscht und mit wenig Chloroform ausgewaschen. Das bräunliche Produkt zeigt unter dem Mikroskop Kristallblättchen, die im polarisiertem Licht geradlinig den langen Kanten nach auslöschen.

Die Darstellung des Chlorhydrats des Aminokörpers war wegen dessen großer Empfindlichkeit gegen Luft nicht möglich.

Löslichkeiten. In Aether ist der Aminopörper ziemlich löslich mit hellgrüner Farbe und grüner Fluoreszenz. Mit der gleichen Farbe und Fluoreszenz ist er in Alkohol wenig, in Benzol ziemlich, in heißem Chlorbenzol leicht löslich. In kaltem Eisessig löst er sich ziemlich leicht mit brauner Farbe und grüner Fluo-

reszenz, in heißem leicht. In konz. Salzsäure ist er unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit kornblumenblauer Farbe.

6. Diacetylverbindung des Monoaminokörpers.

Die Darstellung eines Acetylproduktes ist bei der Unbeständigkeit der Monoaminoverbindung am bequemsten ohne Isolierung dieser Zwischenstufe durchführbar.

Die Lösung von 2 g Mononitrinkörper in 100 g Essigsäureanhydrid und 10 ccm Eisessig wurde auf dem Drahtnetz unter dauerndem Schütteln im Sieden gehalten. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Zinkstaub hinzugesetzt, sodaß nach eineinhalb Stunden ca. 10 g eingeführt waren. Die Farbe der Lösung war nach hellgrün umgeschlagen und ein ebensolches Produkt war ausgefallen. Es wurden noch 20 g Essigsäureanhydrid beigefügt und dann durch ein Faltenfilter filtriert. Der größte Teil der ausgefallenen Menge blieb auf dem Faltenfilter zurück. Nach der Zugabe von wenig Eisessig wurde aus dem Filtrat mit Wasser unter guter Kühlung ein hellgrünes Produkt gefällt, das abgenutscht und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde. Beim Umkristallisieren mit Chlorbenzol fallen anfangs wenig grüne Kristalle aus, erst bei starkem Einengen der Lösung bilden sich die winzigen, hellgrünen Kristallfitter des Diacetylproduktes, die abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet wurden. Die Substanz hat den scharfen Schmelzpunkt von 216°.

Der aus der Chlorbenzollösung zuerst ausgeschiedene und beim Abfiltrieren vom Zinkstaub auf dem Faltenfilter gebliebene Körper hat ebenso wie das bei einer Acetylierung der Monoaminoverbindung in Pyridinlösung erhaltene Produkt einen unscharfen, höher liegenden Schmelzpunkt. Es handelt sich hier jedenfalls um die Monoacetylverbindung.

Stickstoffbestimmung.

0,1202 g Substanz: 4 ccm N (21°, 745 mm)
$C_{24}H_{15}O_4N$ ber. 3,67 N gef. 3,79 N.

Elementaranalyse.

0,1419 g Substanz: 0,3922 g CO_2, 0,0514 g H_2O;
$C_{24}H_{15}O_4N$ ber. 75,59 C gef. 75,38 C
3,94% H 4,05% H.

Löslichkeiten. In Alkohol ist der Diacetylkörper mäßig löslich mit gelbgrüner Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. Ebenso löst er sich in Aether schwer, in Benzol ziemlich leicht, desgleichen in Chlorbenzol jedoch mit grüner Fluoreszenz, in Pyridin leicht. In konz. Schwefelsäure löst er sich violett, beim Erhitzen kornblumenblau.

7. Sulfurierung des Mononitrokörpers.

Bei der Sulfurierung des Mononitrokörpers mit rauchender Schwefelsäure konnte nur sehr wenig wasserlösliche Substanz erhalten werden. Weit besser eignet sich Chlorsulfonsäure als Sulfurierungsmittel.

2 g Mononitroverbindung wurden mit 20 g Chlorsulfonsäure übergossen und im Oelbad fünf Stunden lang auf 130° erhitzt. Es trat sofort Blaufärbung auf. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis geschüttet, die ausgefallene Substanz abgenutscht und mit eisgekühltem Wasser nachgespült. In einer Soxhlethülse wurde dann mit heißem Wasser die rot-ausblutende Verbindung extrahiert. Zirka 75% erwiesen sich als unlöslich. Die Farbstofflösung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, worauf nach 24stündigem Stehen der Farbstoff ausgefallen war. Mit seiner Lösung in Wasser wurden Färbeversuche ausgeführt.

Der Farbstoff an und für sich zeigt keine große Verwandschaft zur tierischen Faser, aber bei geringem

Zusatz von Aluminiumsulfat zur Flotte haftet er sehr fest. Er zieht mit rot-violetten, nicht ganz reinem Farbton auf.

8. Umsetzung des Tetranitrokörpers.

2 g Tetranitrokörpers wurden in 250 ccm 16%iger Natronlauge dreißig Stunden lang unter öfteren Umrühren stehen gelassen. Es war bis auf ein wenig Bodenkörper alles in Lösung gegangen. Nachdem durch einen Glasfiltertiegel filtriert worden war, wurde unter Wasserkühlung mit 80%iger Schwefelsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure ein gelbliches Produkt gefällt. Es wurde mit Aether aufgenommen und im Scheidetrichter von der anderen Flüssigkeit getrennt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt bis eine zähe, harzartige Masse entstanden war, die mit Petroläther zerrieben wurde. Auf diese Weise konnte ein braungelbes Produkt mit 1,4 g Ausbeute gewonnen werden. Zur Reinigung wurde es aus einer Soxhlethülse mit einer Mischung von 30 ccm Gasolin (Siedepunkt 73—80°) und 10 ccm absoluten Alkohol sechs Stunden lang ausgezogen. Es schied sich eine ölige, bereits feste Teilchen enthaltende Masse ab, die in dem Scheidetrichter von dem Lösungsmittel getrennt wurde. Durch Zerreiben mit Petroläther wurde dann wiederum die braungelbe Substanz erhalten.

Das Produkt ist wasserlöslich. Seine Lösung färbt sich mit Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes dunkelrot. Ebenso wird seine ätherische Lösung beim Schütteln mit Natriumkarbonatlösung sofort vollständig entfärbt, wobei sich die letztere dunkelrot färbt. Beim Erhitzen fängt der Körper an, sich bei 157° zu zersetzen. Mit Natronlauge und Hydrosulfit wird er in der Hitze reduziert. Es bildet sich eine dunkelgelbe Küpe, die sich an der Luft bräunt. Dabei bildet sich

der mit Natronlauge erhaltene rote Körper nicht wieder zurück.

Zur Prüfung der Indikator-Eigenschaften wurden mit Methylorange vergleichende Titrationen ausgeführt. Bei einer Titration von Säure wurden verbraucht:

mit Methylorange 16,65 ccm n/10 Lauge,
die 0,0607 gHCl entsprechen,
mit der Substanz 17 ccm n/10 Lauge,
die 0,0619 gHCl entsprechen.

Bei einer Titration von Lauge wurden verbraucht:

mit Methylorange 17,65 ccm n/10 HCl,
die 0,0990 g KOH entsprechen,
mit der Substanz 16,9 ccm n/10 HCl,
die 0,0948 g KOH entsprechen.

Stickstoffbestimmung.

4,462 mg Substanz: 3,87 ccm N (13,5°, 738 mm).
Gef. 10,04 N.

Elementaranalyse.

7,188 mg Substanz: 11,245 mg CO_2, 1,720 mg H_2O;
Gef. 42,68 C 2,68% H.

Löslichkeiten. In Wasser ist die Verbindung ziemlich löslich mit dunkelgelber Farbe, in Aether mäßig mit gelber Farbe, ebenso löst sie sich in Benzol schwer, in Alkohol leicht, in Pyridin sehr leicht, in Eisessig leicht. In konz. Schwefelsäure löst sie sich gelbbraun, beim Erhitzen schmutziggrün.

Acetylierung des Körpers.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurde ½ g der Verbindung mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und ein paar Tropfen Eisessig drei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwas Eisessig zugesetzt und das Ganze in Wasser gegossen. Das ausgefallene rotbraune Produkt wurde abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen.

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen geht es mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Mit kalter Natriumkarbonatlösung tritt beim Schütteln nach kurzer Zeit bräunliche Lösung ein, mit kalter Natronlauge nahezu augenblicklich, woraus auf die Anwesenheit einer Carboxylgruppe geschlossen werden kann. Die Lösungsfarbe in Chlorbenzol ist rot, in konz. Schwefelsäure rotbraun.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Rudolf Pummerer

erlaube ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die vielen wertvollen Ratschläge bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch seinem Assistenten, Herrn Dr. Rieche danke ich für seine Unterstützung.

Lebenslauf.

Am 19. Oktober 1900 wurde ich, Karl Pfeiffer, als Sohn des Kaufmanns Ferdinand Pfeiffer und seiner Ehefrau Anna, geb. Grübel, in Ludwigshafen a. Rh. geboren. Dort besuchte ich vom Jahre 1907 die Volksschule. Die Reifeprüfung bestand ich im Juli 1920 im Realgymnasium zu Mannheim. Mit Ausnahme des dritten Semesters, in dem ich die Universität zu Marburg besuchte, studierte ich Chemie auf der Universität zu Erlangen. Ich bin bayerischer Staatsangehöriger und evangelischer Konfession.